

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237608

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-032428

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2001

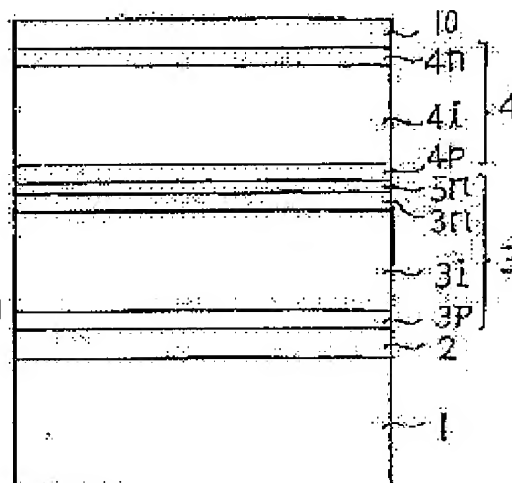
(72)Inventor : SAWADA TORU  
YOSHIMI MASASHI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING TANDEM THIN-FILM SOLAR CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a tandem thin film solar cell by which the flexibility of the manufacturing process of the cell can be improved without lowering the performance of the cell and, in addition, the productive efficiency of the cell can be improved.

SOLUTION: In the tandem thin-film solar cell, a plurality of photoelectric conversion units 3 and 4 containing p-type layers, i-type photoelectric conversion layers, and n-type layers caused to be deposited in this order are laminated upon another on a transparent substrate 1 and the rear unit 4, which is located farthest from the substrate 1 side is constituted in a crystalline unit containing a crystalline i-type photoelectric conversion layer 4i. This method of manufacturing the solar cell includes a step of continuously forming the crystalline unit 4 by the plasma CVD, after at least one photoelectric conversion unit 3 is formed on the substrate 1 by the plasma CVD and the outermost surface of the already formed photoelectric conversion unit 3 is exposed to the atmosphere by taking out the surface 1 into the atmosphere, and then the outermost surface is exposed to hydrogen plasma.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237608

(P2002-237608A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード\* (参考)

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

W 5 F 0 5 1

S

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-32428 (P2001-32428)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電システム実用化技術開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000000941

鯉淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 澤田 徹

京都府宇治市伊勢田町ウトロ2-56

(72) 発明者 吉見 雅士

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目1-3-708

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

Fターム(参考) 5F051 AA04 AA05 BA14 CA15 CA32

CA35 CB15 DA04 DA17 EA16

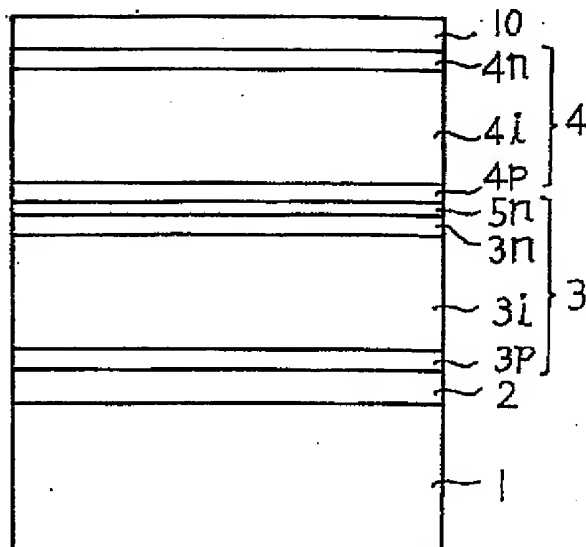
FA03 FA06 FA19 FA23 GA03

(54) 【発明の名称】 タンデム型薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 タンデム型薄膜太陽電池の性能を低下させることなくその製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法を提供する。

【解決手段】 透明基板1上で順に堆積されたp型層、i型光電変換層、およびn型層を含む光電変換ユニットの複数3、4が積層されていて、少なくとも基板側から最も遠い後方ユニット4は結晶質i型光電変換層4iを含む結晶質ユニットであるタンデム型薄膜太陽電池の製造方法は、基板上1で少なくとも1つの光電変換ユニット3がプラズマCVDによって形成された後にその基板が大気中に取り出されることによって、既に形成されている光電変換ユニット3の最外表面が大気に露呈され、その後その最外表面が氷素プラズマに暴露される処理をされた後に引続いて結晶質ユニット4がプラズマCVDで形成されるステップを含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上で順に堆積されたp型層、i型光電変換層、およびn型層を含む光電変換ユニットの複数が積層されていて、少なくとも前記基板側から最も遠い後方ユニットは結晶質i型光電変換層を含む結晶質ユニットであるタンデム型薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記基板上で少なくとも1つの前記ユニットがプラズマCVDによって形成された後に前記基板が大気中に出取されることによって、既に形成されている前記ユニットの最外表面が大気に露呈され、

その後その最外表面が酸素プラズマに暴露される処理をされた後に引続いて結晶質ユニットがプラズマCVDで形成されるステップを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項2】 前記基板上で前記少なくとも1つのユニットがプラズマCVDによって形成された後に引続いて5nm以下の厚さのi型境界層をプラズマCVDで形成し、その後前記基板が大気中に出取されることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 大気に露呈された前記ユニットの最外表面の前記酸素プラズマ暴露処理時のガス圧と、その後前記結晶質ユニットの前記p型層をプラズマCVDで堆積するときのガス圧とは、同一の減圧チャンバ内において実質的に同一の圧力に設定されることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記プラズマ暴露処理の後で前記結晶質ユニットの前記p型層の堆積の前に付加的なn型微結晶中間層がプラズマCVDで堆積され、このn型微結晶中間層の堆積中のガス圧も前記プラズマ暴露処理時のガス圧と実質的に同一であることを特徴とする請求項1から3のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項5】 前記酸素プラズマ暴露処理の時間は2分以内であることを特徴とする請求項1から4のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項6】 前記基板上で最初の前記ユニットとして、非晶質i型光電変換層を含む非晶質ユニットが形成されることを特徴とする請求項1から5のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項7】 前記プラズマCVDには $H_2$ で希釈された $SiH_4$ を含むガスが反応ガスとして利用されることを特徴とする請求項1から6のいずれかの項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はタンデム型薄膜太陽電池の製造方法に関し、特に、その太陽電池の性能を低下させることなく製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年では薄膜太陽電池も多様化し、従来の非晶質薄膜太陽電池の他に結晶質薄膜太陽電池も開発され、これらを積層したタンデム型（ハイブリッド）薄膜太陽電池も実用化されつつある。

【0003】 半導体薄膜太陽電池は、一般に、少なくとも表面が絶縁性の基板上に順に積層された第1電極、1以上の半導体薄膜光電変換ユニット、および第2電極を含んでいる。そして、1つの光電変換ユニットはp型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでいる。

【0004】 光電変換ユニットの厚さの大部分を占めるi型層は実質的に真性の半導体層であって、光電変換作用は主としてこのi型層内で生じる。したがって、i型光電変換層は光吸収のためには厚い方が好ましいが、必要以上に厚くすればその堆積のためのコストと時間が増大することになる。

【0005】 他方、p型やn型の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜太陽電池の重要な特性の1つである開放端電圧の値が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換に直接寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーパされた不純物によって吸収される光は発電に寄与しない損失となる。したがって、p型とn型の導電型層は、十分な拡散電位を生じさせ得る範囲内で、できるだけ小さな厚さを有することが好ましい。

【0006】 このようなことから、光電変換ユニットまたは薄膜太陽電池は、それに含まれるp型とn型の導電型層が非晶質か結晶質かにかかわらず、その主要部を占めるi型の光電変換層が非晶質のものは非晶質ユニットまたは非晶質薄膜太陽電池と称され、i型層が結晶質のものは結晶質ユニットまたは結晶質薄膜太陽電池と称される。

【0007】 ところで、薄膜太陽電池の変換効率を向上させる方法として、2以上の光電変換ユニットを積層してタンデム型にする方法がある。この方法においては、薄膜太陽電池の光入射側に大きなバンドギャップを有する光電変換層を含む前方ユニットを配置し、その後ろに順に小さなバンドギャップを有する（たとえばSi-Ge合金などの）光電変換層を含む後方ユニットを配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたって光電変換を可能にし、これによって太陽電池全体としての変換効率の向上が図られる。このようなタンデム型薄膜太陽電池の中でも、非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットの両方を含むものは特にハイブリッド薄膜太陽電池と称されることもある。

【0008】 たとえば、i型非晶質シリコンが光電変換し得る光の波長は長波長側において800nm程度までであるが、i型結晶質シリコンはそれより長い約1100nm程度の波長の光までを光電変換することができる。ここで、光吸収係数の大きな非晶質シリコン光電変換層は光吸収のためには単層でも0.3μm以下の厚さ

で十分であるが、光吸収係数の小さな結晶質シリコン光電変換層は長波長の光をも十分に吸収するためには単層では2~3 $\mu$ m程度以上の厚さを有することが好ましい。すなわち、結晶質光電変換層は、通常は、非晶質光電変換層に比べて10倍程度に大きな厚さを有することが望まれる。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上述のようなタンデム型薄膜太陽電池において、それが非晶質ユニットと結晶質ユニットの両方を含む場合に、非晶質ユニットを形成する際に最適なプラズマCVD条件と結晶質ユニットを形成するのに最適なプラズマCVD条件とは互いに異なるので、互いに別々のプラズマCVD装置でそれぞれの最適条件のもとで形成することが好ましい。また、結晶質ユニットは非晶質ユニットに比べて長い形成時間を要するので、単一の製造ラインで形成された非晶質ユニット上に、結晶質ユニットを複数の製造ラインで迅速に形成することが望まれる場合もある。さらに、タンデム型薄膜太陽電池において、それが複数の結晶質ユニットのみを含む場合でも、光吸収効率の最適化を図るために、光入射側に近い前方ユニットとその後ろに形成される後方ユニットとの間では互いに厚さやその他の特性が変えられるので、各ユニットを別々のプラズマCVD装置で形成することが望まれる場合が多い。

【0010】 しかしながら、このような状況下において、たとえば透明基板側から順にp i nの接合を含むp i n型非晶質ユニットを形成した後に、その基板をプラズマCVD装置から一旦大気中に取り出して他のプラズマCVD装置に移してp i n型結晶質ユニットをさらに形成した場合、得られるタンデム型薄膜太陽電池の光電変換特性は基板を大気中に取り出すことなく両ユニットを連続的に形成した場合に比べて低下するという事実を本発明者たちは経験した。具体的には、光電変換効率の絶対値による比較において0.5%以上の低下が見られた。

【0011】 このような本発明者たちが経験した知見に基づいて、本発明は、タンデム型薄膜太陽電池の性能を低下させることなくその製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、透明基板上で順に堆積されたp型層、i型光電変換層、およびn型層を含む光電変換ユニットの複数の積層されていて、少なくともその基板側から最も遠い後方ユニットは結晶質i型光電変換層を含む結晶質ユニットであるタンデム型薄膜太陽電池の製造方法は、基板上で少なくとも1つのユニットがプラズマCVDによって形成された後に基板が大気中に取り出されることによって、既に形成されているユニットの最外表面が大気に露呈され、その後、その最外表面が水素プラズマに曝された後に引続いて

結晶質ユニットがプラズマCVDで形成されるステップを含むことを特徴としている。

【0013】 基板上で少なくとも1つの光電変換ユニットがプラズマCVDによって形成された後に引続いて5nm以下の厚さのi型境界層をプラズマCVDで形成し、その後に基板が大気中に取り出されることが好ましい。

【0014】 大気に露呈された光電変換ユニットの最外表面の水素プラズマ暴露処理時のガス圧と、その後に結晶質ユニットのp型層をプラズマCVDで堆積するときのガス圧とは、同一の減圧チャンバ内において実質的に同一の圧力に設定され得る。

【0015】 プラズマ暴露処理時の後で結晶質ユニットのp型層の堆積の前に付加的なn型微結晶中間層がプラズマCVDで堆積されることが好ましく、このn型微結晶中間層の堆積中のガス圧もプラズマ暴露処理時のガス圧と実質的に同一にされ得る。

【0016】 基板上で最初のユニットとして、非晶質i型光電変換層を含む非晶質ユニットが形成されることが好ましい。

【0017】 プラズマCVDには、 $H_2$ で希釈された $SiH_4$ を含むガスが反応ガスとして好ましく利用され得る。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】 前述のように基板上にp i n型非晶質ユニットを形成した後にその基板をプラズマCVD装置から一旦大気中に取り出して他のプラズマCVD装置に移してp i n型結晶質ユニットをさらに形成した場合に、得られるタンデム型薄膜太陽電池の光電変換特性が基板を大気中に取り出すことなく両ユニットを連続的に形成した場合に比べて低下することの原因について、本発明者たちが検討した。その結果、この原因の1つとして、非晶質ユニットと結晶質ユニットを連続的に形成した場合には非晶質ユニットのn層として微結晶層が形成され（n層はp層に比べて結晶化しやすい）、そのn層の微結晶が結晶核として作用してその上に良質の結晶質ユニットが形成され得るのに対して、非晶質ユニットの形成後にそれが一旦大気に露呈されれば、そのn層表面の酸化や異物の付着などによって、その後に形成される結晶質ユニットの結晶化が阻害されるという理由が考えられた。

【0019】 また、微結晶n層にリンがドーピングされていればその表面がポーラスになりやすく、特にそのドーピングが多くなるほどその傾向が強くなる。したがって、そのようなn層のポーラスな表面を大気に露呈すれば、平坦な表面に比べて、より酸化や異物の付着などが促進されやすいと考えられる。

【0020】 上述のような本発明者たちの分析に基づいて、以下において本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しつつ説明する。なお、本願の各図におい

て、厚さや長さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜に変更されており、実際の寸法関係を表わしてはいない。また、各図において、同一の参照符号は同一部分または相当部分を表わしている。

【0021】まず図1において、本発明の実施の形態の一例による製法によって作製されたタンデム型薄膜太陽電池セルが模式的な断面図で示されている。すなわち、この太陽電池セルでは、ガラスなどの透明絶縁基板1上に透明導電性酸化物(TCO)からなる透明電極2が形成される。透明電極2上には、第1の光電変換ユニット3に含まれるp型層3p、実質的に真性半導体の非晶質または結晶質の光電変換層3i、およびn型層3nがプラズマCVDで順次に堆積される。

【0022】その後、基板1がプラズマCVD装置から大気中に引出され、それによってn型層3nの表面が大気に露呈される。その後に、基板1が他のプラズマCVD装置内に導入され、大気中露呈によって汚染または変質させられたn型層3nの表面層を浄化または改質するように水素プラズマへの暴露処理がなされる。水素プラズマ暴露処理されたn型層3n上には、好ましくは、次に形成される結晶質光電変換ユニット4の結晶化を容易にするように作用し得るフレッシュな付加的n型微結晶中間層5nがプラズマCVDで堆積される。そして、そのn型微結晶中間層5n上に、第2の光電変換ユニット4に含まれるp型層4p、実質的に真性の結晶質光電変換層4iおよびn型層4nが順次プラズマCVDで堆積され、最後に裏面電極10が形成される。

【0023】なお、水素プラズマ暴露処理は、それに引続くn型中間層5nおよびp型層4pのプラズマCVDの際と実質的に同一のガス圧の下で行なうことができる。すなわち、水素プラズマ暴露処理とn型中間層5nの形成の工程を付加しても、それに伴って必要となるガス圧調整時間を非常に短くすることができる。

【0024】このようなタンデム型薄膜太陽電池セルの製造方法においては、第1光電変換ユニット3のn型層3nが大気中に露呈されてその表面層が劣化したとしても、水素プラズマ暴露処理によって浄化または改質することができる。すなわち、水素プラズマはn型層3nの表面を浄化するとともにその結晶化を促し、または非晶質成分を除去するように作用する。そして、その浄化または改質されたn型層3n上に新たに形成されるフレッシュなn型微結晶中間層5nがその上に堆積される結晶質光電変換ユニット4の結晶化を容易にさせる効果とも相俟って、結晶質ユニット4は大気中に露呈されたn型層3n上に水素プラズマ暴露処理を経ることなく直接堆積される場合に比べて良好な結晶性を有し、基板1が一旦大気中に取り出されることによる悪影響を顕著に軽減することができる。

【0025】このようにして第1ユニット3と第2ユニット4とが別々のCVD装置で形成することが可能にな

れば、それぞれのユニットに求められる最良の特性を実現するために最も適合するCVD条件を別々に設定することができ、タンデム型薄膜太陽電池セル全体としての性能をむしろ改善し得ると期待される。また、それぞれのユニットのために複数の製造ラインを利用することができるので生産効率を高めることができ、さらに複数のプラズマCVD装置の利用によってそれらの装置のメンテナンスを順次円滑に行なうことができるようになる。

【0026】図2においては、本発明の他の実施の形態による製法によって作製されたタンデム型薄膜太陽電池セルが模式的な断面図で示されている。図2の実施の形態は、図1のものに類似しているが、第1光電変換ユニット3に含まれるn型層3nの堆積の後に引続いて実質的に真性半導体の付加的なi型中間層6iがトンネル効果を生じ得る5nm以下の厚さにプラズマCVDで堆積される点において異なっている。そして、このi型中間層6iが形成された後に基板1がプラズマCVD装置から大気中に引出され、i型中間層6iの表面が大気に露呈される。

【0027】この場合、真性半導体のi型層6iは、大気中に露呈されてもn型層3nに比べてその表面が劣化しにくいという利点を有している。また、i型中間層6iは5nm以下の厚さであって、トンネル効果を生じ得るほどの薄さなので、電流を阻害することもない。

【0028】i型中間層6iの表面が大気に露呈された後には、図1の実施形態の場合と同様にそのi型中間層6iに対して水素プラズマ暴露処理が施され、これに引続いてn型微結晶中間層5nと結晶質光電変換ユニット4がプラズマCVDで堆積される。

【0029】ところで、図1と図2の実施形態ではいずれの場合にもn型微結晶中間層5nが形成されたが、これは第1光電変換ユニット3のn型層3nの機能を補助するようにも作用し、第1光電変換ユニット3に含まれるn型層の一部と考えることもできる。他方、このn型中間層5nは必ずしも必須のものではなく、省略することも可能である。たとえば、n型層3nを良質の微結晶層として十分な厚さに形成しておけば、その表面層が大気中に露呈されて劣化しても水素プラズマ暴露処理によってリフレッシュさせることが可能であるので、その場合にはそのリフレッシュされた表面上に直接に結晶質光電変換ユニット4をプラズマCVDで堆積することも可能である。

【0030】なお、上述のような種々の実施形態の製造方法によって得られるタンデム型薄膜太陽電池において、各光電変換ユニットが効率的に光を吸収することができるように、光電変換されるべき光は各光電変換ユニットのp型層側から入射せられる。また、タンデム型薄膜太陽電池が非晶質ユニットと結晶質ユニットとの両方を含むハイブリッド薄膜太陽電池である場合には、より短い波長の光を吸収し得る非晶質光電変換ユニットが

光入射側に近い前方ユニットとして配置され、より長い波長の光を吸収し得る結晶質光電変換ユニットは光入射側から遠い後方ユニットとして配置される。

【0031】ところで、以上の実施形態では2つの光電変換ユニットが積層された2段タンデム型薄膜太陽電池のみについて説明されたが、本発明は3段以上の光電変換ユニットを含むタンデム型薄膜太陽電池にも適用し得ることは言うまでもない。

【0032】以下においては、上述の実施形態に対応する積層構造を含む集積型ハイブリッド薄膜太陽電池の製造方法の実施例が、図3を参照しつつ、参考例および比較例とともに説明される。

【0033】(実施例1) 図3は、実施例1において作製された集積型ハイブリッド薄膜太陽電池を模式的な断面図で図解している。この太陽電池の製造において、まず、ガラス基板1上に、微細な表面凹凸構造(表面テクスチャ)を有する酸化スズ膜からなる透明電極層2が形成された。この透明電極層2は、YAGレーザを用いたレーザスクライブによって形成された溝2aによって複数の短冊状の透明電極領域に分離された。すなわち、透明電極分離溝2aは、図3の紙面に対して垂直方向に延びている。

【0034】その後、透明電極層2上には、175℃の基板温度のもとで、pin型の非晶質光電変換ユニット層3がSiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>を含む原料ガスを利用してプラズマCVDによって形成された。この非晶質光電変換ユニット層3に含まれるp型シリコン層3pは、10nmの厚さに堆積された。ノンドープのi型非晶質シリコン光電変換層3iは、0.27μmの厚さに堆積された。そして、n型シリコン層3nは、SiH<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>ペースで0.5%ドープ)/H<sub>2</sub>混合ガス中のそれぞれのガス流量比が1/4/96のもとで12nmの厚さの微結晶層として堆積された。

【0035】その後、基板1がCVD装置のアンロードチャンバ内に搬送され、そのチャンバが速やかにN<sub>2</sub>ガスで満たされた後に、基板1が大気中に取り出されて、n型微結晶シリコン層3nの表面が40時間または80時

間だけ大気に露呈された。

【0036】さらにその後、基板1が他のCVD装置のロードチャンバ内にセットされ、175℃に昇温された後に、0.1~0.2W/cm<sup>2</sup>のRF(高周波)パワー密度条件の下の水素プラズマにn型微結晶シリコン層3nの表面が30~60秒の間暴露された。その後にRF電源を切って、一旦高真空中に真空引きすることなく、SiH<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>混合ガスにて調圧した後に厚さ30nmのn型微結晶シリコン中間層5nが堆積されるとともに、これに続いてpin型の結晶質光電変換ユニット層4が堆積された。この結晶質光電変換ユニット層4に含まれるp型微結晶シリコン層4pは15nmの厚さに堆積され、ノンドープのi型結晶質シリコン光電変換層4iが1.7μmの厚さに堆積され、そしてn型微結晶シリコン層4nが20nmの厚さに堆積された。さらに、裏面電極層10の一部として働く厚さ60nmの酸化亜鉛膜が、結晶質光電変換ユニット層4上を覆うようにスパッタリングによって形成された。

【0037】その後、基板が大気中に取り出され、YAGレーザを用いたレーザスクライブによって半導体層分割溝4aが形成された。そして、さらに裏面電極層10に含まれる厚さ30nmの酸化亜鉛膜、200nmの銀膜、および厚さ5nmのチタン膜がそれぞれスパッタリングによって形成された。最後に、裏面電極層10を複数の短冊状裏面電極に分離するために、YAGレーザを用いたレーザスクライブによって裏面電極分離溝10aが形成された。こうして、図3に示されているように左右に隣接する短冊状ハイブリッドセルが互いに電気的に直列接続された集積型ハイブリッド薄膜太陽電池が製造された。

【0038】なお、本実施例における薄膜太陽電池に含まれる各層の成膜の際に用いられた反応ガスに関するガス混合比率、圧力、調圧時間が、表1においてまとめられている。

【0039】

【表1】

	反応ガス混合比率					圧力 (Pa)	調圧時間 (sec)
	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	PH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>		
p層3p	1	12	0.2%	-	2	100~150	60
i層3i	1	-	-	-	-	30~60	90
n層3n	1	100	-	0.02	-	133	60
水素プラズマ	-	100	-	-	-	133	60
n層5n	1	100	-	0.02	-	133	15
p層4p	1	200	0.1%	-	-	133	20
i層4i	1	50	-	-	-	600~800	90
n層4n	1	100	-	0.02	-	133	60

【0040】この表1からわかるように、水素プラズマ暴露処理のガス圧とその後に堆積されるn型中間層5n

の成膜ガス圧とが、さらにその後に堆積されるp型層4pの成膜ガス圧と同じ133Paにされ得る。したがっ

て、*n*型中間層5*n*と*p*型層4*p*の成膜のために要する調圧時間を合計で3.5秒のように短くすることができる。すなわち、水素プラズマ暴露処理と*n*型中間層5*n*の成膜の工程が付加されても、それに伴って必要となる調圧時間を短くすることができ、薄膜太陽電池の成膜工程の時間的効率に対してほとんど悪影響を及ぼすことがない。

【0041】この実施例1において製造された集積型ハイブリッド薄膜太陽電池において、ソーラシミュレータを用いてAM1.5の光を1kW/m<sup>2</sup>のエネルギー密度で25℃のもとで照射することによって光電変換特性が測定された。その結果の相対的値が表2に示されている。

【0042】(実施例2) 実施例2においては、*n*型微結晶層3*n*の厚さが8nmに減じられるとともに、その*n*型層3*n*に引続いてPH<sub>3</sub>のドーピングを0にした*i*型中間層6*i*が4nmの厚さに堆積され、その後に基板1が大気中に取出されたことのみにおいて実施例1と異なっていた。

【0043】(実施例3) 実施例3においては、付加的

	大気露出時間	最大値	最小値	N=4の平均値
実施例1	40時間	0.999	0.996	0.998
	80時間	0.998	0.984	0.985
実施例2	40時間	1.001	0.996	0.998
	80時間	0.998	0.996	0.997
実施例3	40時間	1.003	0.997	0.998
参考例	なし	1.000	1.000	1.000
比較例	40時間	0.994	0.949	0.977

【0048】表2に示されているように、実施例1において*n*型層3*n*の形成後に基板1を大気中に40時間放置した場合であっても、非晶質ユニット3を形成した後に基板を大気中に取出すことなく引続いて結晶質ユニット4を形成した参考例に比べて、その光電変換効率の低下が測定誤差として無視できる程度(相対値で0.5%未満)に留まっていることがわかる。

【0049】また、実施例2では、*i*型中間層6*i*の形成後に基板1を大気中に放置する時間を80時間まで延ばしてもよいことがわかる。さらに、実施例3では、*n*型中間層5*n*を省略することも可能であることがわかる。

【0050】他方、*n*型層3*n*の形成後に基板1が大気中に取出されるがその後に水素プラズマ処理の施されなかった比較例では、参考例に比べて相対値で最小でも0.5%以上で最大では5%以上もの光電変換効率の低下を生じている。

【0051】ところで、水素プラズマ暴露処理時間は、120秒以内に制限されることが好ましい。なぜならば、それより長く水素プラズマ暴露処理を行なえば、逆に光電変換特性の低下が見られるからである。その理由

な*n*型微結晶中間層5*n*の形成が省略されたことのみにおいて実施例2と異なっていた。

【0044】(参考例) 参考例においては、*n*型微結晶層3*n*の厚さが30nmにされ、その後に基板が大気中に露呈されることなくそのまま引続いて結晶質光電変換ユニット4が堆積されたことのみにおいて実施例1と異なっていた。

【0045】(比較例) 比較例においては、水素プラズマ暴露処理が省略されたことのみにおいて実施例1と異なっていた。

【0046】上述の実施例1～3、参考例、および比較例のそれぞれにおいて4つのサンプル(N=4)について光電変換特性が測定された。表2では、参考例による集積型ハイブリッド薄膜太陽電池における光電変換特性を基準として、実施例1～3と比較例による集積型ハイブリッド薄膜太陽電池の光電変換効率が規格化されて示されている。

【0047】

【表2】

としては、あまりに長く水素プラズマ暴露処理を行なえば、*i*型非晶質光電変換層3*i*にまで水素ラジカルによるダメージが及ぶからであろうと推測される。

【0052】なお、参考例において非晶質光電変換ユニット層3と結晶質光電変換ユニット層4を連続的にプラズマCVDで形成する際には基板ホルダの熱容量の関係から温度を変更することが困難なことから175℃の一定温度のもとでそれらの光電変換ユニット層が形成された。そして、この参考例との比較を明瞭化するために、実施例においても非晶質光電変換ユニット層3と結晶質光電変換ユニット層4の堆積時における基板温度も175℃の一定温度に維持された。しかし、非晶質光電変換ユニット層3と結晶質光電変換ユニット層4のより好ましい堆積温度は互いに異なっている。したがって、もし実施例においてこれらの最適温度が採用されていたならば、実施例の薄膜太陽電池は参考例に比べて光電変換効率がむしろ改善されるのではないかという可能性もある。

【0053】また、前述のように、本発明によれば非晶質光電変換ユニット3と結晶質光電変換ユニット4のそれぞれを別々の成膜ラインで形成することができるの



で、両ユニットの成膜時間が異なってもそれぞれの成膜ラインを無駄なく稼働することができ、生産ラインのメンテナンス管理がしやすくなるという利点を生じ、タンデム型薄膜太陽電池を高い生産効率で提供することができる。

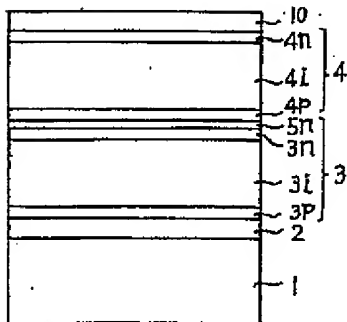
#### 【0054】

【発明の効果】 以上のように、本発明によれば、タンデム型薄膜太陽電池の性能を低下させることなくその製造工程の融通性を高めかつ生産効率を改善し得る製造方法を提供することができる。

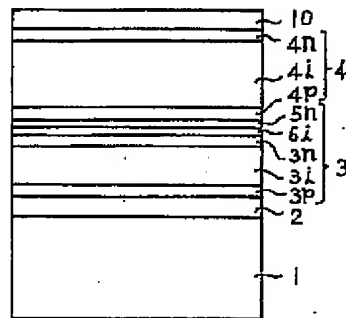
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態の一例による製造方法によって作製されるタンデム型薄膜太陽電池を示す模式的な断面図である。

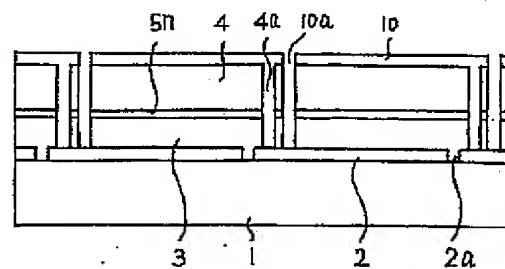
【図1】



【図2】



【図3】



【図2】 本発明の他の実施の形態による製造方法により作製されるハイブリッド薄膜太陽電池を示す模式的な断面図である。

【図3】 図1の実施形態による半導体積層構造を有する集積型ハイブリッド薄膜太陽電池を示す模式的な断面図である。

#### 【符号の説明】

1 透明絶縁基板、2 透明電極、2a 透明電極分離溝、3 第1光電変換ユニット、3p p型層、3i 真性半導体の光電変換層、3n n型層、4 第2光電変換ユニット、4p p型層、4i 真性半導体の結晶質光電変換層、4n n型層、4a 半導体層分割溝、5 n n型中間層、6i i型中間層、10 裏面電極、10a 裏面電極分離溝。